

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И ИНСЕКТИЦИДНОЙ АКТИВНОСТЬЮ НЕКОТОРЫХ АЗОПРОИЗВОДНЫХ САЛИЦИЛОВОЙ И α -ОКСИНАФТОЙНОЙ КИСЛОТ

Л. П. КУЛЕВ, Н. А. МУХИНА

Из большого числа органических соединений, испытанных в качестве инсектицидов, высокую токсичность для отдельных видов насекомых проявили азопроизводные. Так, азобензол оказался активным против растительноядных клещей, не поддающихся воздействию других инсектицидов [1, 2].

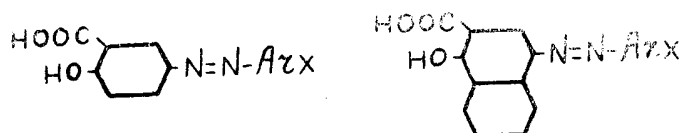
В качестве кишечных инсектицидов хорошо показали себя *n*-аминоазобензол, особенно в виде хлоргидрата, *n*-бром- и *n*-иодзамещенные азобензола [3,4]. Согласно патентной литературе [5,6,7], высокой инсектицидной активностью обладают и другие азосоединения, в том числе с азогруппой, связанной с азотом гетероцикла.

Однако о механизме инсектицидного действия азопроизводных сведения в литературе отсутствуют.

Из всех органических инсектицидов наиболее изученными в этом отношении являются ДДТ и некоторые фосфорсодержащие соединения. Инсектицидную активность ДДТ связывают с явлениями сорбции и с подавлением энзиматических окислительных процессов в организме насекомых [8]. Полагают, что активность фосфорорганических соединений обусловлена тем, что инсектицид подавляет действие фермента холинэстеразы, прочно связываясь с ним силами межмолекулярного взаимодействия [9].

Учитывая, что в состав гемоглобина и ферментных систем насекомых входят металлы, в первую очередь железо, можно предполагать, что инсектицидная активность органических соединений связана со способностью их вступать во взаимодействие с этими металлами, например, в результате комплексообразования. Отсюда инсектицидная активность азопроизводных должна возрастать, если в их молекуле будут присутствовать сильные комплексообразующие группы, способные прочно связывать металл фермента насекомого в виде внутрикислотной соли. Такими группами могут быть гидроксил и карбоксильная группа, расположенные в орто-положении по отношению друг к другу.

На основании этих соображений нами была поставлена цель получить ряд азопроизводных салициловой и α -оксинафтойной кислот типа



и сравнить их между собой по инсектицидной активности.

Указанные азокрасители получались обычными способами путем сочетания диазотированных аминов с салициловой и α -оксинафтойной кислотами.

Предварительные испытания по определению сравнительной инсектицидной активности были проведены под руководством доцента кафедры зоологии беспозвоночных Томского государственного университета А. В. Коваленок. Испытания проводились на саранчевых рода *Chorthipys* по стандартным методикам для кишечных инсектицидов.

Азопроизводные салициловой кислоты оказались несколько более активными, чем аналогичные им производные α -оксинафтойной кислоты. Замена бензольного кольца в диазосоставляющей бензолазо- α -оксинафтойной кислоты нафталиновым (α -положение), а также введение галогена в пара-положение диазосоставляющей приводит к некоторому увеличению инсектицидной активности. Введение алкильных радикалов и нитрогруппы в мета-или параположение диазосоставляющей азопроизводных α -оксинафтойной кислоты почти не изменяет активности препарата. С введением же аминогруппы или сложной эфирной группировки в пара положение диазосоставляющей активность препарата значительно снижается.

Следует отметить, что азопроизводные фенола и нафтола (таблица, № 28, 29), не способные к образованию внутрикомплексных солей, оказались гораздо менее активными, чем соответствующие им азопроизводные салициловой и α -оксинафтойной кислот.

Эти данные подтверждают высказанную нами мысль о зависимости между токсичностью и способностью азопроизводных указанного выше типа к образованию внутрикомплексных соединений.

Экспериментальная часть

n- Иодбензолазосалициловая кислота (I)

Получена аналогично *n*-нитробензолазосалициловой кислоте [10, 11] из 20 г *n*-иоданилина и 12 г салициловой кислоты. Выход Na-соли 24,2 г (72 %). Свободная кислота—светло-коричневый порошок. Т. пл. 233—234° (с разл.). Растворима, как и все описанные ниже соединения, в спирте, ацетоне и ледяной уксусной кислоте.

n- Бромбензолазосалициловая кислота (II)

Получена аналогично (I) из 5 г *n*-броманилина и 3,9 г салициловой кислоты. Выход Na-соли 6,06 г (65 %).

Свободная кислота—светло-коричневые иголки. Т. пл. 234—236° (с разл.).

n- Бромбензолазо— α -оксинафтойная кислота (III)

Получена аналогично (I) из 3 г *n*-броманилина и 3,27 г α -оксинафтойной кислоты. Выход Na-соли 4,08 г (63 %). Свободная кислота—красно-коричневый порошок. Т. пл. 222° (с разл.).

n- Хлорбензолазо— α -оксинафтойная кислота (IV)

Получена аналогично (I) из 10 г *n*-хлоранилина и 14 г α -оксинафтойной кислоты. Выход Na-соли 23,7 г (84 %). Свободная кислота—мелкие зеленые кристаллы. Т. пл. 201—203° (с разл.).

***n*-Иодбензолазо— α -оксинафтойная кислота (V)**

Получена аналогично (I) из 10 г *n*-иоданилина и 8,5 г α -оксинафтойной кислоты. Выход Na-соли 17,5 г (87,5 %). Свободная кислота—темно-зеленые кристаллы. Т. пл. 208° (с разл.).

Этиловый эфир *n*-карбоксибензолазосалициловой кислоты (VI)

Получен аналогично *n*-этоксibenзолазосалициловой кислоте [12] из 10 г анестезина и 8,3 г салициловой кислоты. Выход Na-соли 13,8 г (72,5 %). Свободная кислота—желтые иголки. Т. пл. 208—209° (с разл.).

***o*-Метил (VII), *m*-Метил (VIII), *p*-Метил (IX) — бензол-азо α -оксинафтойные кислоты**

Получены аналогично (VI) из 10 г соответствующего толуидина и 17,5 г α -оксинафтойной кислоты. Выход Na-солей соответственно: 28 г (98 %), 26,7 г (84 %), 28,4 г (90 %). Т. пл. 184—185°, 193—194°, 209° (с разл.). VII—коричневые, VIII и IX—зеленоватые кристаллы.

Этиловый эфир *n*-карбоксибензолазо— α -оксинафтойной кислоты (X)

Получен аналогично (VI) из 10 г анестезина и 11,2 г α -оксинафтойной кислоты. Выход Na-соли 9,9 г (45 %). Свободная кислота—темно-коричневый порошок. Т. пл. 208° (с разл.).

β -Нафтилазосалициловая кислота (XI)

Получена аналогично (VI) из 10 г β -нафтиламина и 9,6 г салициловой кислоты. Выход Na-соли 10 г (43 %). Свободная кислота—серый порошок. Т. пл. 230° (с разл.).

β -Нафтилазо— α -оксинафтойная кислота (XII)

Получена из 10 г β -нафтиламина и 13,1 г α -оксинафтойной кислоты. Выход Na-соли 21,75 г (84 %). Свободная кислота—темно-коричневый порошок. Т. пл. 209° (с разл.).

***n*-Аминобензолазо— α -оксинафтойная кислота (XIII)**

Получена восстановлением сульфидом натрия 10 г *n*-нитробензолазо— α -оксинафтойной кислоты аналогично восстановлению азокрасителей, содержащих нитрогруппу (13). Выход Na-соли 7 г (76 %). Свободная кислота—черный порошок. Т. пл. 263° (с разл.).

Выводы

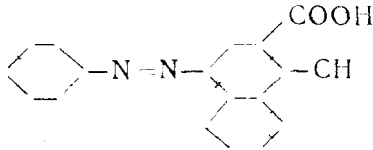
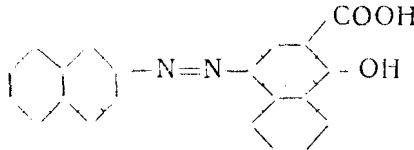
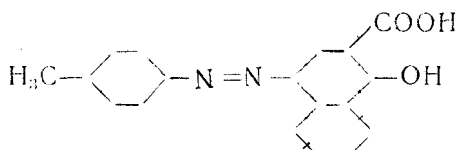
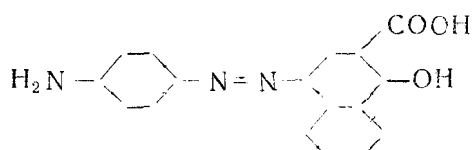
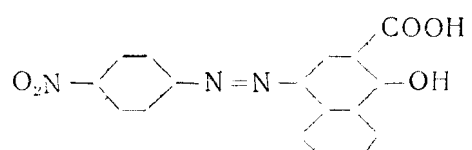
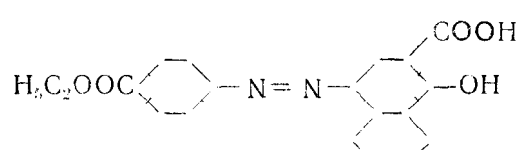
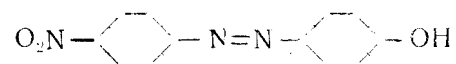
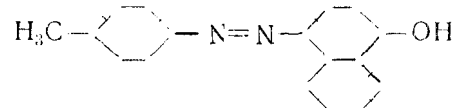
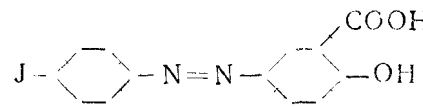
1. Получено 13 неописанных в литературе азопроизводных салициловой и α -оксинафтойной кислот, проведен их анализ и определена сравнительная инсектицидная активность.
2. Азопроизводные салициловой кислоты несколько активнее соответствующих производных α -оксинафтойной кислоты. Введение заместителей, особенно галогенов или жирных углеводородных радикалов в бензольное кольцо диазосоставляющей, способствует увеличению инсектицидной активности азосоединений; наиболее токсичной для насекомых в этом ряду оказалась *n*-бромбензолазосалициловая кислота.

Таблица

Сравнительная инсектицидная активность азопроизводных салициловой
и α -оксинафтойной кислот

№ п п	Формула соединения	Анализ		Процент смертно- сти насекомых		
		найде- но N, (%)	выче- лено N, (%)	за один сутки	за двое суток	за три суток
1				76	100	
2		8,73	8,72	86	100	
3				70	100	
4				40	100	
5				83	100	
6		9,47	9,58	85	100	
7				26	82	100
8				43	93	100
9				30	86	100
10				46	86	100
11				70	96	100
12		8,87	8,91	30	86	100

№ п.п.	Формула соединения	Анализ		Процент смертно- сти насекомых		
		най- дено %, N,	вычис- лено %, N,	за одни сутки	за двое суток	за трое суток
13				50	100	
14		8,12	8,57	43	100	
15		7,19	7,53	56	100	
16		6,74	6,69	60	100	
17		9,08	9,15	55	100	
18				56	100	
19				26	86	100
20				10	75	100
21		9,12	9,15	43	96	100

№ п/п	Формула соединения	Анализ		Процент смертно- сти насекомых		
		найде- но N, (%)	вычисл. N, (%)	за оди- н сутки	за две- е суток	за трое суток
22				66	96	100
23		8,12	8,04	53	86	100
24		9,06	9,15	33	83	100
25		14,02	13,68	10	30	50
26				23	47	73
27		7,60	7,69	36	62	78
28				23	36	56
29				3	23	43
30		8,21	7,63	не и		

3. Показано, что азокрасители, содержащие гидроксил и карбоксильную группу в азосоставляющей, значительно активнее соответствующих им азокрасителей, имеющих только один гидроксил (азо-производные фенола и нафтола), т. е. не способных к образованию внутрикомплексных солей.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Haring, C. A., 40, 4167, 1946.
 2. F. Bergan. Химия и химическая технология, 158, 1953.
 3. Д. Фрир. Химия инсектицидов и фунгицидов. ИЛ, 1948.
 4. M. C. Swingle, A. M. Phillips, J. B. Gahan, C. A., 39, 1728, 1945.
 5. E. P. 303527
 6. U. S. 2, 096, 414.
 7. Ger. 731, 360.
 8. Н. А. Мельников, В. А. Набоков, Е. А. Покровский. „ДДТ. Свойства и применение“. Госхимиздат, 1954.
 9. M. J. Koblezen, R. L. Metcalf. T. R. Fukuto, J. Agr. Food. chem., 2, 864, 1954.
 10. К. Саундерс. Ароматические диазосоединения и их техническое применение. ГОНТИ НКТП, 1938.
 11. Р. Мелау и Г. Т. Бюхерер. Практическое руководство по химии красящих веществ, НХТИ, 1928.
 12. E. Grandmougin, G. Guisan. Revue Generale des matieres colorantes 12, 127, 1908
 13. М. А. Чекалин, Ф. Ф. Еремин. Производство азокрасителей. Госхимиздат, 1952.
-